

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-229355

(43)Date of publication of application : 10.09.1996

(51)Int.Cl.

B01D 53/94
B01J 23/58
B01J 23/656
B01J 23/89
B01J 29/072
F01N 3/10

(21)Application number : 07-042968

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 02.03.1995

(72)Inventor : KANEKO HIROAKI
SUGA KATSUO
MUNAKATA FUMIO
ITO HIDETOSHI

(54) EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve NO_x purifying performance in a lean atmosphere and to sufficiently show the function as a ternary catalyst.

CONSTITUTION: At least one kind of a metal selected from a group composed of platinum, rhodium and palladium and a perovskite oxide expressed by a following formula are carried on a fire resistant inorganic carrier. $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{BO}_3$ (In the formula, $0 < x < 1$, A is calcium or barium, B is one kind of a metal selected from a group composed of cobalt, iron, manganese and nickel.) And the catalyst is composed of a catalyst layer A containing the perovskite oxide and a catalyst layer B containing at least one kind of metal selected from a group composed of platinum, rhodium and palladium.

Further, at least two catalysts are disposed in the engine exhaust gas flow, a copper-carried zeolite-containing catalyst is arranged in the upstream side of the exhaust gas flow and the above mentioned catalyst is arranged in the downstream.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application]

converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3493792

[Date of registration] 21.11.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 許出願公開番号

特開平8-229355

(43)公開日 平成8年(1996)9月10日

(51)IntCl ^s	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/94			B 0 1 D 53/36	1 0 2 H
B 0 1 J 23/58			B 0 1 J 23/58	A
23/656			23/89	Z A B A
23/89	Z A B		29/072	Z A B A
29/072	Z A B		F 0 1 N 3/10	Z A B A
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 13 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平7-42968

(22)出願日 平成7年(1995)3月2日

(71)出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72)発明者 金子 浩昭

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(72)発明者 菅 克雄

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(72)発明者 宗像 文男

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(74)代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外8名)

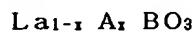
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 リーン雰囲気下におけるNO_x浄化性能を向上させることができ、かつ三元触媒としての機能を十分に発現する排気ガス浄化用触媒の提供。

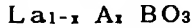
【構成】 耐火性無機担体上に、白金・ロジウムおよびパラジウムから成る群より選ばれた少なくとも一種の金属と、下式



(式中0<X<1、A=カルシウム又はバリウム、B=コバルト、鉄、マンガン及びニッケルから成る群より選ばれる一種の金属を示す)で表わされるペロブスカイト酸化物とを含む。また、該ペロブスカイト酸化物を含む触媒層Aと、白金・ロジウムおよびパラジウムから成る群より選ばれた少なくとも一種の金属を含む触媒層Bとから成る。更に、エンジン排気気流中に触媒を少なくとも2個設け、排気気流に対して上流側に銅を担持ゼオライト含有触媒を配置し、下流側に上述の触媒を配置する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐火性無機担体上に、白金、ロジウムおよびパラジウムから成る群より選ばれた少なくとも一種の金属と、下式



(但し、式中 $0 < X < 1$ 、A=カルシウム又はバリウム、B=コバルト、鉄、マンガン及びニッケルから成る群より選ばれる一種の金属を示す)で表わされるペロブスカイト酸化物を含むことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 耐火性無機担体上に、白金、ロジウムおよびパラジウムから成る群より選ばれた少なくとも一種の金属と、下式



(但し、式中 $0 < X < 1$ 、A=カルシウム又はバリウム、B=コバルト、鉄、マンガン及びニッケルから成る群より選ばれる一種の金属を示す)で表わされるペロブスカイト酸化物を含む触媒層Aと、白金・ロジウムおよびパラジウムから成る群より選ばれた少なくとも一種の金属を含む触媒層Bとから成ることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】 エンジン排気気流中に触媒を少なくとも2個設け、排気気流に対して上流側に銅を担持ゼオライト含有触媒を配置し、下流側に請求項1又は2記載の触媒を配置することを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項4】 ペロブスカイト酸化物中のカリウム又はバリウムの上記置換量Xが $0.2 \leq X < 1$ であることを特徴とする請求項1〜3のいずれか1つの項記載の排気ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車等の内燃機関から排出される排気ガス中の炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)および窒素酸化物(NO_x)を浄化する排気ガス浄化用触媒に関し、特に酸素過剰雰囲気下でのNO_xの浄化性能に優れた排気ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、石油資源の枯渇問題および地球温暖化問題の観点から、低燃費自動車の実現が期待されており、特にガソリン自動車に対しては希薄燃焼自動車の開発が望まれている。希薄燃焼自動車においては、希薄燃焼走行時の排気ガス雰囲気は、理論空燃状態(以下、「ストイキ状態」と称す)に比べて酸素過剰雰囲気(以下、「リーン雰囲気」と称す)となる。リーン雰囲気において、従来の三元触媒を適応させた場合には、過剰な酸素の影響からNO_x浄化作用が不十分となるといった問題があった。このため酸素過剰雰囲気下においてもNO_xを浄化できる触媒の開発が望まれていた。

【0003】従来より、リーン雰囲気下におけるNO_x浄化性能を向上させる触媒は種々提案されており、大別

して2種類ある。一つは排気ガス中のHCを還元剤としてNO_xを酸化して浄化するものであり、もう一つはリーン雰囲気下でNO_xを吸収し、ストイキ状態あるいは燃料過剰(リッチ)雰囲気下でNO_xを放出浄化するものである。

【0004】前者の代表的なものとしては、例えば特開昭63-100919号公報に、銅(Cu)をゼオライトに担持させた触媒が開示されている。

【0005】一方、後者の代表的なものとしては、例えば特開平5-168860号公報に、ランタン等を白金(Pt)に担持させてランタンをNO_x吸収材として用いる触媒が開示されている。

【0006】しかし上記特開平5-168860号公報に開示された触媒は、NO_x吸収能力が不十分であるという問題があり、かかる問題を解決する目的で、例えば特開平5-261287号公報、特開平5-317652号公報及び特開平6-31139号公報にアルカリ、アルカリ土類金属を用いる排気ガス浄化用触媒が開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記アルカリ、アルカリ土類金属を用いた触媒にNO_x吸収能力を十分に保持させるためには、少量のアルカリ、アルカリ土類金属では不足し、相当量のアルカリ、アルカリ土類金属を用いなければならなかった。

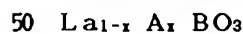
【0008】またこの様なNO_x吸収型の触媒においては、リーン雰囲気下で吸収したNO_xをストイキあるいはリッチ状態時に浄化しなければならないので、三元触媒としての機能も同時に要求されるが、上述したように十分なNO_x吸収機能を得るために相当量のアルカリ、アルカリ土類金属を添加すると、アルカリ、アルカリ土類金属の強い塩基性が触媒性能に影響を及ぼして貴金属の酸化能力を低下させ、三元触媒としての機能が不十分になるといった問題があった。

【0009】従って、本発明の目的は、従来の触媒では十分な活性を示さなかったリーン雰囲気下におけるNO_x浄化性能を向上させることができ、かつ三元触媒としての機能を十分に発現することができる排気ガス浄化用触媒を提供するにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために研究した結果、ペロブスカイト酸化物のランタン(La)サイトをバリウム(Ba)又はカリウム(K)で部分置換したものは、部分置換量とともにリーン雰囲気下でのNO_x吸収能を向上させることを見出し、本発明に到達した。

【0011】請求項1記載の排気ガス浄化用触媒は、耐火性無機担体上に、白金・ロジウムおよびパラジウムから成る群より選ばれた少なくとも一種の金属と、下式



(但し、式中 $0 < X < 1$ 、 $A = \text{カリウム又はバリウム}$ 、 $B = \text{コバルト、鉄、マンガン及びニッケルから成る群より選ばれる一種の金属を示す}$)で表わされるペロブスカイト酸化物を含むことを特徴とする。

【0012】また前記触媒のHC及びCO活性を更に向上させるために、請求項2記載の排気ガス浄化用触媒は、耐火性無機担体上に、白金・ロジウムおよびパラジウムから成る群より選ばれた少なくとも一種の金属と、下式

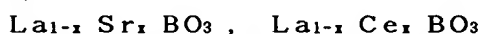


(但し、式中 $0 < X < 1$ 、 $A = \text{カルシウム又はバリウム}$ 、 $B = \text{コバルト、鉄、マンガン及びニッケルから成る群より選ばれる一種の金属を示す}$)で表わされるペロブスカイト酸化物を含む触媒層Aと、白金・ロジウムおよびパラジウムから成る群より選ばれた少なくとも一種の金属を含む触媒層Bとから成ることを特徴とする。

【0013】更に、請求項1又は2に記載の排気ガス浄化用触媒のNO_x吸収作用を更に高めるために、請求項3記載の排気ガス浄化用触媒は、エンジン排気気流中に触媒を少なくとも2個設け、排気気流に対して上流側に銅を担持ゼオライト含有触媒を配置し、下流側に請求項1又は2記載の触媒を配置することを特徴とする。

【0014】更に、請求項1～3に記載の排気ガス浄化用触媒のNO_x吸収作用を更に高めるために、請求項4記載の排気ガス浄化用触媒は、ペロブスカイト酸化物中のカリウム又はバリウムの上記置換量Xが $0.2 \leq X < 1$ であることを特徴とする。

【0015】通常、ペロブスカイト酸化物は、次の一般式



(式中、 $0 < X < 1$ 、 $B = \text{Co, Fe, Mn, Ni}$ を示す)で表わされるのが一般的であり、LaサイトをSr, Ceで部分置換することにより、ホールや酸素欠陥の生成による電荷補償が成され、従って完全酸化活性等の触媒活性を向上させるものである。

【0016】これに対し、本発明で用いられるペロブスカイト酸化物は、LaサイトをBa又はKで部分置換したものであり、前記した一般的ペロブスカイト酸化物とは異なるものである。本発明で使用するペロブスカイト酸化物は、Ba又はKによる部分置換量とともにHCなどの酸化活性が若干低下するが、リーン雰囲気下でのNO_x吸収性能を向上させるものである。

【0017】Ba, Kの部分置換量は、特に限定されないが、NO_x吸収能力を十分に得るためには、 $0.2 \leq X < 1$ であることが好ましい。また、NO_x吸収材として機能する当該ペロブスカイト酸化物の量は、NO_x吸収作用を示す量であれば特に限定されないが、10gより少ないと十分なNO_x吸収能力が得られず、200gより多く使用しても有意な特性向上はみられない点から触媒担体1Lあたり10～200gが好ましい。

【0018】本発明の、ペロブスカイト酸化物及び貴金属含有触媒に用いる貴金属としては、白金、ロジウムおよびパラジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が用いられる。触媒中の前記貴金属の含有量は、NO_x吸収能とストイキ時の三元触媒性能が十分に得られれば特に限定されないが、0.1gより少ないと十分な三元性能が得られず、10gより多く使用しても有意な特性向上はみられない点から触媒1Lあたり0.1～10gが好ましい。

10 【0019】貴金属を担持するための基材には貴金属の分散性、特に耐久後の貴金属の分散性を確保するため、比表面積の大きい耐熱性無機材料が適し、特に活性アルミナが好ましい。耐熱比表面積を高めるために希土類元素やジルコニア等を添加した活性アルミナを使用しても良い。活性アルミナの使用量は触媒1L当たり、50gより少ないと十分な貴金属の分散性が得られず、300gより多く使用すると性能低下がみられる点から50～300gであることが好ましい。

20 【0020】特に、請求項2記載の排気ガス浄化用触媒は、前記のペロブスカイト酸化物及び貴金属を含有する触媒層Aと、貴金属触媒層Bとを組み合わせて成るが、前記A層及びB層の配置は、上層にA層、下層にB層が位置しても、またこの逆であってもよい。

30 【0021】前記貴金属触媒層B中の貴金属には、白金、ロジウム及びパラジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種の貴金属が含まれる。またその貴金属の含有量は、NO_x吸収能とストイキ時の三元触媒性能が十分に得られれば特に限定されないが、0.1gより少ないと十分な三元性能が得られず、10gより多く使用しても有意な性能向上はみられない点から触媒1Lあたり0.1～10gが好ましい。

40 【0022】当該貴金属を担持するための基材には貴金属の分散性、特に耐久後の貴金属の分散性を確保するため、比表面積の大きい耐熱性無機材料が適し、特に活性アルミナが好ましい。耐熱比表面積を高めるために希土類元素やジルコニア等を添加した活性アルミナを使用しても良い。活性アルミナの使用量は触媒1L当たり、50gより少ないと十分な貴金属の分散性が得られず性能が低下し、300gより多く用いても性能低下がみられる点から50～300gであることが好ましい。

50 【0023】また、請求項3記載の発明において、排気ガス流に対して上流側に設けられたCu担持ゼオライト触媒の含有量は、NO_x浄化作用を示す量であれば特に限定されないが、100gより少ないと十分なNO_x還元性能が得られず、300gより多く使用しても有意な性能向上はみられない点から触媒担体1Lあたり100～300gが好ましい。触媒活性及び耐久性を向上させるために、例えばCo, Ca, P, Ce, Nd等を添加してもよい。ゼオライトとしては、Cuイオン交換後の活性が高くかつ耐熱性に優れるものが好ましく使用さ

れ、例えば、ペンタル型ゼオライト、Y型ゼオライト、モルデナイト、フェリエライト等がある。

【0024】当該Cu担持ゼオライト触媒と、請求項1又は2記載の触媒の排気系への設置方法は、Cu担持ゼオライト触媒を排気ガス流に対して上流側に、また請求項1又は2記載の触媒を排気ガス流に対して下流側に設置することが重要であり、例えば1個の触媒コンバート内に2種の触媒を装着して配置する方法や、前記2種の触媒を別々のコンバートに入れて設置する方法等の公知の方法を用いることができる。触媒の設置位置は特に限定されず、例えばマニホールド直下位置や床下位置等があげられる。この触媒系の前段、後段それぞれ1個ずつの触媒で浄化性能が十分でない場合には、さらに前段、後段の何れかあるいは両方を複数個としたり、多種触媒を追加しても良い。

【0025】本発明に用いるペロブスカイト酸化物は、ペロブスカイト酸化物の各構成元素の硝酸塩、酢酸塩又は炭酸塩等を、所望するペロブスカイト酸化物の組成比に混合し、仮焼成した後粉砕して、熱処理焼成する固相反応や、ペロブスカイト酸化物の各構成元素の硝酸塩、酢酸塩又は炭酸塩等を、所望するペロブスカイト酸化物の組成比に混合し、水に溶解した後、 NH_4OH や NH_3CO_3 等のアルカリ溶液を滴下して沈殿物を生成し、ろ過した後乾燥させて焼成する共沈法等の公知の方法により調製することができる。

【0026】一方、貴金属担持活性アルミナに用いる触媒調製用貴金属原料化合物としては、硝酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩、酢酸塩、ハロゲン化物、酸化物等を組み合わせ使用することができるが、特に水溶性の塩を使用することが触媒性能を向上させる観点から好ましい。調製法としては特殊な方法に限定されず、成分の著しい偏在を伴わない限り、公知の蒸発乾固法、沈殿法、含浸法等の種々の方法を用いることができる。

【0027】まず、アルミナに、貴金属成分を含む触媒原料の水溶液又は分散液を含浸する。次いで、水を除去して乾燥させ、残留物を 300°C ～ 600°C の温度で空気中及び／又は空気流通下で熱処理すると、貴金属担持アルミナが得られる。

【0028】このようにして得られる本発明に用いる、LaサイトをBa、Kで部分置換したペロブスカイト酸化物と、貴金属担持アルミナを粉砕してスラリーとし、触媒担体にコートして、 400 ～ 900°C の温度で焼成する。

【0029】触媒担体としては、公知の触媒担体の中から適宜選択して使用することができ、例えば耐火性材料からなるモノリス構造を有するハニカム担体やメタル担体等が挙げられる。この触媒担体の形状は、特に制限されないが、通常はハニカム形状で使用するが好ましく、このハニカム材料としては、一般にコーゼライト質のものが多く用いられるが、金属材料からなるハニカ

ムを用いることも可能であり、更には触媒粉末そのものをハニカム形状に成形しても良い。触媒の形状をハニカム状とすることにより、触媒と排気ガスの触媒面積が大きくなり、圧力損失も抑えられるため自動車用等として用いる場合に極めて有利である。

【0030】

【作用】本発明で用いられるLaサイトをBa、Kで部分置換したペロブスカイト酸化物は、その部分置換量とともにリーン雰囲気下で NO_x を吸収する性能を発現させるが、その吸収機構は、気相中の NO_x がペロブスカイト酸化物上で NO_2 に酸化され、ペロブスカイト酸化物表面のBa、Kの近傍に硝酸基あるいはそれに近い状態で吸収されるものと考えられる。従ってリーン雰囲気下で NO_x を有効に吸収するためのペロブスカイト酸化物の組成は、硝酸塩を容易に製造し得るBa、Kを含有し、更に、 NO_x を NO_2 に酸化することができる遷移金属元素を含有することが重要である。また、この NO_x 吸収能力は、貴金属の存在により促進される。

【0031】請求項2記載の排気ガス浄化用触媒は、貴金属及びペロブスカイト酸化物含有触媒層Aと貴金属担持触媒層Bとを組み合わせるが、触媒層A中の貴金属は、上記したように主に NO_x の吸収を促進させる作用を示すものである。一方触媒層B中の貴金属は、更にHC及びCOの酸化を促進し、 NO_x の還元効率を向上させるものである。

【0032】請求項3記載の排気ガス浄化用触媒に関して、従来は、例えばCu担持ゼオライト触媒等の NO_x 浄化触媒と、Pt-ランタン触媒等の NO_x 吸収触媒はその特性上、前者は排気ガス中のHC/ NO_x 比が小さいと浄化作用が十分に得られず、また後者ではリーンで定常走行を行うと NO_x 吸収量が飽和に達してやがて吸収作用が無くなるという問題があり、幅広い運転条件下で NO_x を浄化することができなかった。従って、請求項3記載の発明では、排気ガスを一度Cu担持ゼオライト触媒に接触させることで、後段の NO_x 吸収触媒の吸収作用を高めている。その吸収作用は、例えばCu担持ゼオライト触媒で NO_x 吸収に必要な NO_x の酸化が速やかに進行して NO_x 吸収材の働きを補助していることや、Cu担持ゼオライト触媒が NO_x 吸収に好都合なHC、 NO_x 濃度に変換していることなどが考えられる。

【0033】

【実施例】本発明を次の実施例及び比較例により説明する。

実施例1

まず、ペロブスカイト酸化物粉末を以下に示す方法により調製した。La、K、Coの炭酸塩を出発原料とし、それぞれモル比でLa:K:Co=1:1:2となるように加え、ボールミルで粉砕混合した。この混合物100重量部に対してクエン酸約64重量部と純水400重量部を加え、 $60\pm 5^\circ\text{C}$ で反応させた。反応終了後、得

られたスラリーを120℃で脱水して複合クエン酸塩を得た。得られた複合クエン酸塩を600℃で1時間大気中で仮焼成後、800℃で5時間本焼成してペロブスカイト酸化物粉末(A1)を得た。活性アルミナ粉末に硝酸ロジウム(Rh)水溶液を含浸し、乾燥後400℃で1時間焼成して、Rh担持活性アルミナ粉末(I)を得た。この粉末のRh濃度は2.0重量%であった。活性アルミナ粉末にジニトロジアミン白金(Pt)水溶液を含浸し、乾燥後400℃で1時間焼成して、Pt担持活性アルミナ粉末(ロ)を得た。この粉末のPt濃度は4.0重量%であった。上記ペロブスカイト酸化物粉末(A1)720g、Rh担持活性アルミナ粉末(I)43.2g、Pt担持活性アルミナ粉末(ロ)140.8g、活性アルミナ粉末96g、水1000gを加えて磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーディエライト質モノリス担体に付着させ、空気流にて余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成してコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0034】実施例2

La, K, Coの炭酸塩を出発原料とし、それぞれモル比でLa:K:Co=1.6:0.4:2となるように加えて、ペロブスカイト酸化物粉末(A2)を得、当該粉末(A2)を用いた以外は、実施例1と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0035】実施例3

La, K, Coの炭酸塩を出発原料とし、それぞれモル比でLa:K:Co=0.4:1.6:2となるように加えて、ペロブスカイト酸化物粉末(A3)を得、当該粉末(A3)を用いた以外は、実施例1と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0036】実施例4

La, K, Feの炭酸塩を出発原料とし、それぞれモル比でLa:K:Fe=1:1:2となるように加えて、ペロブスカイト酸化物粉末(B1)を得、当該粉末(B1)を用いた以外は、実施例1と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0037】実施例5

La, K, Feの炭酸塩を出発原料とし、それぞれモル比でLa:K:Fe=1.6:0.4:2となるように加えて、ペロブスカイト酸化物粉末(B2)を得、当該粉末(B2)を用いた以外は、実施例1と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0038】実施例6

La, K, Feの炭酸塩を出発原料とし、それぞれモル比でLa:K:Fe=0.4:1.6:2となるように加えて、ペロブスカイト酸化物粉末(B3)を得、当該粉末(B3)を用いた以外は、実施例1と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0039】実施例7

La, K, Mnの炭酸塩を出発原料とし、それぞれモル比でLa:K:Mn=1:1:2となるように加えて、ペロブスカイト酸化物粉末(C1)を得、当該粉末(C1)を用いた以外は、実施例1と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0040】実施例8

La, K, Mnの炭酸塩を出発原料とし、それぞれモル比でLa:K:Mn=1.6:0.4:2となるように加えて、ペロブスカイト酸化物粉末(C2)を得、当該粉末(C2)を用いた以外は、実施例1と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0041】実施例9

La, K, Mnの炭酸塩を出発原料とし、それぞれモル比でLa:K:Mn=0.4:1.6:2となるように加えて、ペロブスカイト酸化物粉末(C3)を得、当該粉末(C3)を用いた以外は、実施例1と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0042】実施例10

La, K, Niの炭酸塩を出発原料とし、それぞれモル比でLa:K:Ni=1:1:2となるように加えて、ペロブスカイト酸化物粉末(D1)を得、当該粉末(D1)を用いた以外は、実施例1と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0043】実施例11

La, K, Niの炭酸塩を出発原料とし、それぞれモル比でLa:K:Ni=1.6:0.4:2となるように加えて、ペロブスカイト酸化物粉末(D2)を得、当該粉末(D2)を用いた以外は、実施例1と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0044】実施例12

La, K, Niの炭酸塩を出発原料とし、それぞれモル比でLa:K:Ni=0.4:1.6:2となるように加えて、ペロブスカイト酸化物粉末(D3)を得、当該粉末(D3)を用いた以外は、実施例1と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0045】実施例13

La, Ba, Coの炭酸塩を出発原料とし、それぞれモル比でLa:Ba:Co=1:1:2となるように加えて、ペロブスカイト酸化物粉末(E1)を得、当該粉末(E1)を用いた以外は、実施例1と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0046】実施例14

La, Ba, Coの炭酸塩を出発原料とし、それぞれモル比でLa:Ba:Co=1.6:0.4:2となるように加えて、ペロブスカイト酸化物粉末(E2)を得、当該粉末(E2)を用いた以外は、実施例1と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0047】実施例15

La, Ba, Coの炭酸塩を出発原料とし、それぞれモル比でLa:Ba:Co=0.4:1.6:2となるよ

うに加えて、ペロブスカイト酸化物粉末(E3)を得、当該粉末(E3)を用いた以外は、実施例1と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0048】実施例16

La, Ba, Feの炭酸塩を出発原料とし、それぞれモル比でLa:Ba:Fe=1:1:2となるように加えて、ペロブスカイト酸化物粉末(F1)を得、当該粉末(F1)を用いた以外は、実施例1と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0049】実施例17

La, Ba, Feの炭酸塩を出発原料とし、それぞれモル比でLa:Ba:Fe=1.6:0.4:2となるように加えて、ペロブスカイト酸化物粉末(F2)を得、当該粉末(F2)を用いた以外は、実施例1と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0050】実施例18

La, Ba, Feの炭酸塩を出発原料とし、それぞれモル比でLa:Ba:Fe=0.4:1.6:2となるように加えて、ペロブスカイト酸化物粉末(F3)を得、当該粉末(F3)を用いた以外は、実施例1と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0051】実施例19

La, Ba, Mnの炭酸塩を出発原料とし、それぞれモル比でLa:Ba:Mn=1:1:2となるように加えて、ペロブスカイト酸化物粉末(G1)を得、当該粉末(G1)を用いた以外は、実施例1と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0052】実施例20

La, Ba, Mnの炭酸塩を出発原料とし、それぞれモル比でLa:Ba:Mn=1.6:0.4:2となるように加えて、ペロブスカイト酸化物粉末(G2)を得、当該粉末(G2)を用いた以外は、実施例1と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0053】実施例21

La, Ba, Mnの炭酸塩を出発原料とし、それぞれモル比でLa:Ba:Mn=0.4:1.6:2となるように加えて、ペロブスカイト酸化物粉末(G3)を得、当該粉末(G3)を用いた以外は、実施例1と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0054】実施例22

La, Ba, Niの炭酸塩を出発原料とし、それぞれモル比でLa:Ba:Ni=1:1:2となるように加えて、ペロブスカイト酸化物粉末(H1)を得、当該粉末(H1)を用いた以外は、実施例1と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0055】実施例23

La, Ba, Niの炭酸塩を出発原料とし、それぞれモル比でLa:Ba:Ni=1.6:0.4:2となるように加えて、ペロブスカイト酸化物粉末(H2)を得、当該粉末(H2)を用いた以外は、実施例1と同様にし

てコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0056】実施例24

La, Ba, Niの炭酸塩を出発原料とし、それぞれモル比でLa:Ba:Ni=0.4:1.6:2となるように加えて、ペロブスカイト酸化物粉末(H3)を得、当該粉末(H3)を用いた以外は、実施例1と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0057】実施例25

10 活性アルミナ粉末に硝酸パラジウム(Pd)水溶液を含浸し、乾燥後400℃で、1時間焼成して、Pd担持活性アルミナ粉末(H)を得た。この粉末のPd濃度は6.7重量%であった。実施例1で調製したプロブスカイト酸化物粉末(A1)720g、上記Pd担持活性アルミナ粉末(H)138g、活性アルミナ粉末42g、純水900gを加えて磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーディエライト質モノリス担体に付着させ、空気流にて余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成してコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0058】実施例26

実施例2で調製したプロブスカイト酸化物粉末(A2)を用いた以外は、実施例25と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0059】実施例27

実施例3で調製したプロブスカイト酸化物粉末(A3)を用いた以外は、実施例25と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0060】実施例28

30 実施例4で調製したプロブスカイト酸化物粉末(B1)を用いた以外は、実施例25と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0061】実施例29

実施例5で調製したプロブスカイト酸化物粉末(B2)を用いた以外は、実施例25と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0062】実施例30

40 実施例6で調製したプロブスカイト酸化物粉末(B3)を用いた以外は、実施例25と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0063】実施例31

実施例7で調製したプロブスカイト酸化物粉末(C1)を用いた以外は、実施例25と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0064】実施例32

実施例8で調製したプロブスカイト酸化物粉末(C2)を用いた以外は、実施例25と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0065】実施例33

50 実施例9で調製したプロブスカイト酸化物粉末(C3)

を用いた以外は、実施例25と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0066】実施例34

実施例10で調製したプロブスカイト酸化物粉末(D1)を用いた以外は、実施例25と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0067】実施例35

実施例11で調製したプロブスカイト酸化物粉末(D2)を用いた以外は、実施例25と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0068】実施例36

実施例12で調製したプロブスカイト酸化物粉末(D3)を用いた以外は、実施例25と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0069】実施例37

実施例13で調製したプロブスカイト酸化物粉末(E1)を用いた以外は、実施例25と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0070】実施例38

実施例14で調製したプロブスカイト酸化物粉末(E2)を用いた以外は、実施例25と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0071】実施例39

実施例15で調製したプロブスカイト酸化物粉末(E3)を用いた以外は、実施例25と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0072】実施例40

実施例16で調製したプロブスカイト酸化物粉末(F1)を用いた以外は、実施例25と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0073】実施例41

実施例17で調製したプロブスカイト酸化物粉末(F2)を用いた以外は、実施例25と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0074】実施例42

実施例18で調製したプロブスカイト酸化物粉末(F3)を用いた以外は、実施例25と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0075】実施例43

実施例19で調製したプロブスカイト酸化物粉末(G1)を用いた以外は、実施例25と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0076】実施例44

実施例20で調製したプロブスカイト酸化物粉末(G2)を用いた以外は、実施例25と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0077】実施例45

実施例21で調製したプロブスカイト酸化物粉末(G3)を用いた以外は、実施例25と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0078】実施例46

実施例22で調製したプロブスカイト酸化物粉末(H1)を用いた以外は、実施例25と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0079】実施例47

実施例23で調製したプロブスカイト酸化物粉末(H2)を用いた以外は、実施例25と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0080】実施例48

10 実施例24で調製したプロブスカイト酸化物粉末(H3)を用いた以外は、実施例25と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0081】実施例49

実施例13で調製したプロブスカイト酸化物粉末(E1)900g、実施例1で調製したPt担持活性アルミナ粉末(ロ)50g、活性アルミナ粉末50g、水1000gを加えて磁性ボールミルに投入し、混合粉砕してスラリー液を得た。このスラリー液をコーディエライト質モノリス担体に付着させ、空気流にて余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成してコート層重量200g/Lー担体の上層触媒を得た。実施例1で調製したRh担持活性アルミナ粉末(イ)216g、実施例1で調製したPt担持活性アルミナ粉末(ロ)504g、活性アルミナ粉末280g、水1000gを加えて磁性ボールミルに投入し、混合粉砕してスラリー液を得た。このスラリー液を上記モノリス担体に付着させ、空気流にて余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成してコート層重量50g/Lー担体の下層触媒を得た。前記上層触媒と下層触媒とを組み合わせるとータルで250g/Lー担体の触媒を得た。

【0082】実施例50

実施例1で調製したPh担持活性アルミナ粉末(イ)216g、実施例1で調製したPt担持活性アルミナ粉末(ロ)504g、活性アルミナ粉末280g、水1000gを加えて磁性ボールミルに投入し、混合粉砕してスラリー液を得た。このスラリー液をコーディエライト質モノリス担体に付着させ、空気流にて余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成してコート層重量250g/Lー担体の上層触媒を得た。実施例13で調製したプロブスカイト酸化物粉末(E1)900g、実施例1で調製したPt担持活性アルミナ粉末(ロ)50g、活性アルミナ粉末50g、水1000gを加えて磁性ボールミルに投入し、混合粉砕してスラリー液を得た。このスラリー液をコーディエライト質モノリス担体に付着させ、空気流にて余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成してコート層重量200g/Lー担体の下層触媒を得た。前記上層触媒と下層触媒とを組み合わせるとータルで250g/Lー担体の触媒を得た。

【0083】実施例51

0.2モル/Lの硝酸銅水溶液5.2kgとゼオライト粉末2kgとを混合して攪拌した後、ろ過する作業を繰り返した後、乾燥、焼成し、Cu担持ゼオライト粉末を得た。この粉末のCu担持濃度は5%であった。この粉末を810g、シリカゾル（固形分20%）450g、純水540gを磁性ボールミルに投入し、混合粉砕してスラリー液を得た。このスラリー液をコーディエライト質モノリス担体に付着させ、空気流にて余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間

【0084】実施例52

実施例51で得られたCu担持ゼオライト触媒を排気流の上流側に、また実施例49で得られた触媒を下流側に配置した。

【0085】実施例53

実施例51で得られたCu担持ゼオライト触媒を排気流の上流側に、また実施例50で得られた触媒を下流側に配置した。

【0086】比較例1

La、Coの炭酸塩を出発原料とし、それぞれモル比でLa:Co=1:1となるように加えて、ペロブスカイト酸化物粉末(I)を得、当該粉末(I)を用いた以外は、実施例1と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0087】比較例2

La、Coの炭酸塩を出発原料とし、それぞれモル比でLa:Co=1:1となるように加えて、ペロブスカイト酸化物粉末(I)を得た。粉末(I)を用いた以外は、実施例25と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0088】比較例3

La、Feの炭酸塩を出発原料とし、それぞれモル比でLa:Fe=1:1となるように加えて、ペロブスカイト酸化物粉末(II)を得、当該粉末(II)を用いた以外は、実施例1と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0089】比較例4

La、Feの炭酸塩を出発原料とし、それぞれモル比でLa:Fe=1:1となるように加えて、ペロブスカイト酸化物粉末(II)を得、当該粉末(II)を用いた以外は、実施例25と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0090】比較例5

La、Mnの炭酸塩を出発原料とし、それぞれモル比でLa:Mn=1:1となるように加えて、ペロブスカイト酸化物粉末(III)を得、当該粉末(III)を用いた以外

は、実施例1と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0091】比較例6

La、Mnの炭酸塩を出発原料とし、それぞれモル比でLa:Mn=1:1となるように加えて、ペロブスカイト酸化物粉末(III)を得、当該粉末(III)を用いた以外は、実施例25と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0092】比較例7

La、Niの炭酸塩を出発原料とし、それぞれモル比でLa:Ni=1:1となるように加えて、ペロブスカイト酸化物粉末(IV)を得、当該粉末(IV)を用いる以外は、実施例1と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0093】比較例8

La、Niの炭酸塩を出発原料とし、それぞれモル比でLa:Ni=1:1となるように加えて、ペロブスカイト酸化物粉末(IV)を得、当該粉末(IV)を用いた以外は、実施例25と同様にしてコート層重量250g/Lー担体の触媒を得た。

【0094】比較例9

活性アルミナ粉末に硝酸ロジウム(Rh)水溶液を含浸し、乾燥後400℃で1時間焼成して、Rh担持活性アルミナ粉末(ニ)を得た。この粉末のRh濃度は1.0重量%であった。活性アルミナ粉末にジニトロジアミン白金(Pt)水溶液を含浸し、乾燥後400℃で1時間焼成して、Pt担持活性アルミナ粉末(ホ)を得た。この粉末のPt濃度は2.0重量%であった。前記Rh担持活性アルミナ粉末(ニ)155g、前記Pt担持活性アルミナ粉末(ホ)500g、活性アルミナ粉末340g、水1000gを加えて磁性ボールミルに投入し、混合粉砕してスラリー液を得た。このスラリー液をコーディエライト質モノリス担体に付着させ、空気流にて余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成してコート層重量140g/Lー担体の触媒を得た。

【0095】比較例10

活性アルミナ粉末に硝酸パラジウム(Pd)水溶液を含浸し、乾燥後400℃で1時間焼成して、Pd担持活性アルミナ粉末(ヘ)を得た。この粉末のPd濃度は2重量%であった。前記Pd担持活性アルミナ粉末(ヘ)630g、活性アルミナ粉末270g、純水900gを加えて磁性ボールミルに投入し、混合粉砕してスラリー液を得た。このスラリー液をコーディエライト質モノリス担体に付着させ、空気流にて余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成してコート層重量200g/Lー担体の触媒を得た。

【0096】比較例11

実施例51で得られたCu担持ゼオライト触媒を排気流の上流側に、また比較例9で得られた触媒を下流側に

配置した。

【0097】試験例1

前記実施例1～53及び比較例1～11の触媒及び触媒システムについて、以下の条件で初期及び耐久後の触媒活性評価を行った。活性評価には、自動車の排気ガスを模したモデルガスを用いる自動評価装置を用いた。

【0098】評価条件

(ストイキ雰囲気)

HC 1665ppm

(プロピレン1110ppm、プロパン555ppm) 10

CO 0.6%

NO 500ppm

H₂ 0.2%

O₂ 0.62%

H₂O 10%

N₂ バランス

総ガス流量 40L/分

(リーン雰囲気)

HC 1665ppm

(プロピレン1110ppm、プロパン555ppm) *20

$$\text{NOx転化率(\%)} = \frac{[\text{触媒層入口NOx濃度}] - [\text{触媒層出口NOx濃度}]}{[\text{触媒層入口NOx濃度}]} \times 100$$

(HC, COも同様)

*CO 0.2%

NO 500ppm

H₂ 0%

O₂ 4.5%

H₂O 10%

N₂ バランス

総ガス流量 40L/分

評価温度 350℃

A/F振幅 なし

耐久条件

エンジン4.4Lの排気系に触媒を装着し、600℃、30時間ストイキ条件で耐久を行った。触媒活性評価は、ストイキ雰囲気で90秒、その後リーン雰囲気で90秒経た後のストイキ及びリーン雰囲気の平均転化率を測定し、このストイキ雰囲気平均転化率とリーン雰囲気平均転化率とを平均してトータル転化率とした。この評価を初期及び耐久後に各々行ない、触媒活性評価値を以下の式により決定した。

【数1】

得られた触媒活性評価結果を表1～表8に示す。比較例に比べて実施例は、触媒活性が高く、後述する本発明の効果を確認することができた。

※【0099】

【表1】

※

	貴金属	La	K	Co	初期(%)			耐久後(%)		
					HC	CO	NOx	HC	CO	NOx
実施例1	Pt/Rh	1	1	2	89	100	90	92	98	66
実施例2	Pt/Rh	1.6	0.4	2	93	100	84	94	98	54
実施例3	Pt/Rh	0.4	1.6	2	90	100	88	92	98	61
比較例1	Pt/Rh	1	0	1	96	100	50	94	98	46
比較例9	Pt/Rh				98	100	48	95	98	45

【0100】

★★【表2】

	貴金属	La	K	Fe	初期(%)			耐久後(%)		
					HC	CO	NOx	HC	CO	NOx
実施例4	Pt/Rh	1	1	2	90	100	72	94	98	54
実施例5	Pt/Rh	1.6	0.4	2	92	100	64	94	98	48
実施例6	Pt/Rh	0.4	1.6	2	90	100	70	92	98	53
比較例3	Pt/Rh	1	0	1	94	100	51	94	98	45
比較例9	Pt/Rh				98	100	48	95	98	45

【0101】

☆☆【表3】

	貴金属	La	K	Mn	初期(%)			耐久後(%)		
					HC	CO	NO _x	HC	CO	NO _x
実施例7	Pt/Rh	1	1	2	90	100	88	92	98	62
実施例8	Pt/Rh	1.6	0.4	2	94	100	70	94	98	54
実施例9	Pt/Rh	0.4	1.6	2	92	100	78	92	98	59
比較例5	Pt/Rh	1	0	1	98	100	50	94	98	45
比較例9	Pt/Rh				98	100	48	95	98	45

【0102】

10【表4】

	貴金属	La	K	Ni	初期(%)			耐久後(%)		
					HC	CO	NO _x	HC	CO	NO _x
実施例10	Pt/Rh	1	1	2	92	100	74	94	98	58
実施例11	Pt/Rh	1.6	0.4	2	92	100	64	94	98	49
実施例12	Pt/Rh	0.4	1.6	2	92	100	72	92	98	54
比較例7	Pt/Rh	1	0	1	98	100	50	95	98	48
比較例9	Pt/Rh				98	100	48	95	98	45

【0103】

※20※【表5】

	貴金属	La	Ba	Co	初期(%)			耐久後(%)		
					HC	CO	NO _x	HC	CO	NO _x
実施例13	Pt/Rh	1	1	2	88	100	92	90	98	71
実施例14	Pt/Rh	1.6	0.4	2	94	100	84	94	98	62
実施例15	Pt/Rh	0.4	1.6	2	90	100	88	92	98	69
比較例1	Pt/Rh	1	0	1	96	100	50	94	98	48
比較例9	Pt/Rh				98	100	48	95	98	45

【0104】

★30★【表6】

	貴金属	La	Ba	Fe	初期(%)			耐久後(%)		
					HC	CO	NO _x	HC	CO	NO _x
実施例16	Pt/Rh	1	1	2	90	100	70	95	98	57
実施例17	Pt/Rh	1.6	0.4	2	92	100	62	95	98	49
実施例18	Pt/Rh	0.4	1.6	2	90	100	68	92	98	53
比較例3	Pt/Rh	1	0	1	94	100	51	94	98	45
比較例9	Pt/Rh				98	100	48	95	98	45

【0105】

☆40☆【表7】

	貴金属	La	Ba	Mn	初期(%)			耐久後(%)		
					HC	CO	NO _x	HC	CO	NO _x
実施例19	Pt/Rh	1	1	2	92	100	88	92	98	66
実施例20	Pt/Rh	1.6	0.4	2	94	100	68	94	98	58
実施例21	Pt/Rh	0.4	1.6	2	92	100	78	94	98	60
比較例5	Pt/Rh	1	0	1	98	100	50	94	98	45
比較例9	Pt/Rh				98	100	48	95	98	45

【0106】

◆50◆【表8】

	貴金属	La	Ba	Ni	初期(%)			耐久後(%)		
					HC	CO	NO _x	HC	CO	NO _x
実施例22	Pt/Rh	1	1	2	92	100	74	94	98	61
実施例23	Pt/Rh	1.6	0.4	2	94	100	62	94	98	50
実施例24	Pt/Rh	0.4	1.6	2	92	100	69	92	98	55
比較例7	Pt/Rh	1	0	1	96	100	50	95	98	46
比較例9	Pt/Rh				98	100	48	95	98	45

【0107】

10【表9】

	貴金属	La	K	Co	初期(%)			耐久後(%)		
					HC	CO	NO _x	HC	CO	NO _x
実施例25	Pd	1	1	2	92	100	90	94	98	65
実施例26	Pd	1.6	0.4	2	96	100	84	96	98	53
実施例27	Pd	0.4	1.6	2	94	100	88	96	98	61
比較例2	Pd	1	0	1	98	100	50	97	98	45
比較例10	Pd				96	100	46	97	100	45

【0108】

※20※【表10】

	貴金属	La	K	Fe	初期(%)			耐久後(%)		
					HC	CO	NO _x	HC	CO	NO _x
実施例28	Pd	1	1	2	94	100	70	96	98	54
実施例29	Pd	1.6	0.4	2	98	100	64	98	98	48
実施例30	Pd	0.4	1.6	2	96	100	70	98	98	54
比較例4	Pd	1	0	1	98	100	50	98	99	45
比較例10	Pd				98	100	46	97	100	45

【0109】

★30★【表11】

	貴金属	La	K	Mn	初期(%)			耐久後(%)		
					HC	CO	NO _x	HC	CO	NO _x
実施例31	Pd	1	1	2	92	100	88	94	98	62
実施例32	Pd	1.6	0.4	2	96	100	70	96	98	54
実施例33	Pd	0.4	1.6	2	94	100	80	96	98	60
比較例6	Pd	1	0	1	98	100	49	97	98	46
比較例10	Pd				98	100	46	97	100	45

【0110】

☆40☆【表12】

	貴金属	La	K	Ni	初期(%)			耐久後(%)		
					HC	CO	NO _x	HC	CO	NO _x
実施例34	Pd	1	1	2	94	100	74	94	98	58
実施例35	Pd	1.6	0.4	2	96	100	62	98	98	49
実施例36	Pd	0.4	1.6	2	94	100	72	96	98	54
比較例8	Pd	1	0	1	98	100	50	96	99	46
比較例10	Pd				98	100	46	97	100	45

【0111】

◆50◆【表13】

21

22

	貴金屬	La	Ba	Co	初期(%)			耐久後(%)		
					HC	CO	NO _x	HC	CO	NO _x
実施例37	Pd	1	1	2	92	100	92	94	98	70
実施例38	Pd	1.6	0.4	2	98	100	85	98	98	62
実施例39	Pd	0.4	1.6	2	94	100	88	96	98	88
比較例2	Pd	1	0	1	98	100	50	97	98	45
比較例10	Pd				98	100	48	97	100	45

【0112】

10【表14】

	貴金屬	La	Ba	Fe	初期(%)			耐久後(%)		
					HC	CO	NO _x	HC	CO	NO _x
実施例40	Pd	1	1	2	94	100	72	96	98	56
実施例41	Pd	1.6	0.4	2	98	100	62	98	98	49
実施例42	Pd	0.4	1.6	2	95	100	70	97	98	54
比較例4	Pd	1	0	1	98	100	50	98	98	45
比較例10	Pd				98	100	46	97	100	45

【0113】

※20※【表15】

	貴金屬	La	Ba	Mn	初期(%)			耐久後(%)		
					HC	CO	NO _x	HC	CO	NO _x
実施例43	Pd	1	1	2	94	100	86	95	98	64
実施例44	Pd	1.6	0.4	2	98	100	68	98	98	54
実施例45	Pd	0.4	1.6	2	96	100	77	97	98	60
比較例6	Pd	1	0	1	98	100	49	97	98	46
比較例10	Pd				98	100	48	97	100	45

【0114】

★30★【表16】

	貴金屬	La	Ba	Ni	初期(%)			耐久後(%)		
					HC	CO	NO _x	HC	CO	NO _x
実施例46	Pd	1	1	2	96	100	73	97	98	60
実施例47	Pd	1.6	0.4	2	98	100	62	97	98	50
実施例48	Pd	0.4	1.6	2	98	100	70	97	98	56
比較例8	Pd	1	0	1	98	100	50	96	98	49
比較例10	Pd				98	100	48	97	100	45

【0115】

☆☆【表17】

	上層	下層	初期(%)			耐久後(%)		
			HC	CO	NO _x	HC	CO	NO _x
実施例49	Pt La ₂ , Ba ₂ , CoO ₂	Pt/Rh	92	100	82	94	98	69
実施例50	Pt/Rh	Pt La ₂ , Ba ₂ , CoO ₂	98	100	80	95	97	65
比較例9	Pt/Rh		98	100	48	95	98	45

【0116】

◆◆【表18】

23

24

	上 層	下 層	初 期 (%)			耐久後 (%)		
			H C	C O	N O _x	H C	C O	N O _x
実施例51	Cu/ゼライト	Pt/Rh La _{0.5} Ba _{0.5} CoO ₃	90	100	97	92	96	78
実施例52	Cu/ゼライト	Pt La _{0.5} Ba _{0.5} CoO ₃ Pt/Rh	92	100	97	92	96	74
実施例53	Cu/ゼライト	Pt/Rh Pt La _{0.5} Ba _{0.5} CoO ₃	96	100	95	94	98	70
比較例11	Cu/ゼライト	Pt/Rh	98	100	63	95	98	53

【0117】

【発明の効果】請求項1記載の排気ガス浄化用触媒は、カリウムとバリウムで部分置換したペロブスカイト酸化物と貴金属とを含有させることにより、従来の触媒では十分な活性が得られないリーン雰囲気下におけるNO_x浄化性能を向上させることができ、かつ三元触媒としての機能を十分に発現することができる。

【0118】請求項2記載の排気ガス浄化用触媒は、更に貴金属担持層と、カリウムとバリウムで部分置換したペロブスカイト酸化物と貴金属とを含有させた触媒層とを、任意に上下に組み合わせることにより、前記効果に加えて更にHC及びCO活性を向上させることができ *

*る。

【0119】請求項3記載の排気ガス浄化用触媒は、排気気流に対して上流側に銅担持ゼオライト含有触媒を、下流側に上記請求項1又は2記載の触媒を配置することにより、上記効果に加えて、更にNO_x吸収作用を高めることができる。

【0120】請求項4記載の排気ガス浄化用触媒は、ペロブスカイト酸化物中のカリウム又はバリウムの置換量を特定することにより、上記効果に加えて、ペロブスカイト酸化物含有触媒のNO_x吸収作用を更に高めることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
F 01 N 3/10	Z A B		B 01 D 53/36	1 0 2 B
				1 0 4 A
			B 01 J 23/64	1 0 4 A

(72)発明者 伊藤 秀俊
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内